

## 89. Über die Herstellung von Äther der *enantio*-14,15-Dinorlabdan-Reihe aus Eperusäure<sup>1)</sup>

von Ashesh Kumar Dey<sup>2)</sup> und Hans Richard Wolf

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule  
CH-8092 Zürich

(25.1.78)

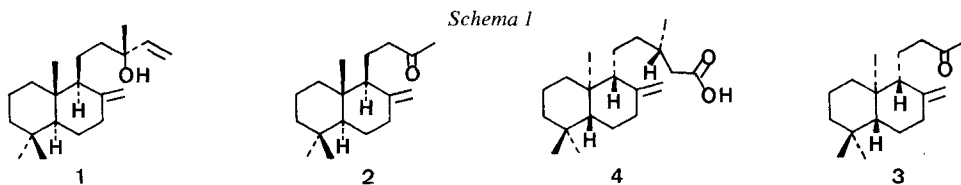
### The Conversion of Eperuic Acid into Ethers of the *enantio*-14,15-Dinorlabdane Series

#### Summary

**5** and **6** are strongly odiferous substances of the ambra-type. Their enantiomers **7** and **8**, hitherto unknown, have been synthesized from eperuic acid (**4**) and their olfactory properties compared with those of **5** and **6**. **4** was esterified by  $\text{CH}_2\text{N}_2$  and dehydrogenated with  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{Se})_2/\text{H}_2\text{O}_2$  to the  $\alpha,\beta$ -unsaturated ester **9** (61%). Oxidation by  $\text{KMnO}_4$  in acetone yielded the ketone **3** (60%). Epoxidation followed by treatment with acid converted **3** into the acetals **7** (61%) and **8** (14%). **7** and **8** differ from **5** and **6** in odor intensity, and **6** and **8** show slightly different odor quality.

Bei der Herstellung von Verbindungen, die zur Aufklärung konstitutioneller Zusammenhänge in der Terpenchemie von Interesse waren, wurde vor Jahren in unserem Laboratorium ein präparativ ergiebiges Verfahren für den oxydativen Abbau des Diterpens Manool (**1**) (s. *Schema 1*) zum  $\text{C}_{18}$ -Keton **2** erarbeitet [1] (vgl. auch [2]). In der Folge wurde gezeigt, dass das  $\delta,\varepsilon$ -ungesättigte Keton **2** durch chemische Umwandlung [3] wie auch mittels UV.-Belichtung [4] in einfacher Weise in Verbindungen der 14,15-Dinorlabdan-Reihe übergeführt werden kann, die sich als starke Riechstoffe vom Ambra-Typus auszeichnen. Es schien uns reizvoll, zu überprüfen, welche Geruchseigenschaften die noch unbekannten Enantiomeren dieser Riechstoffe aufweisen.

Bei der Suche nach einem präparativ brauchbaren Weg zur Herstellung des zu **2** enantiomeren  $\text{C}_{18}$ -Ketons **3** bot sich als geeignetes Ausgangsmaterial die Eperu-



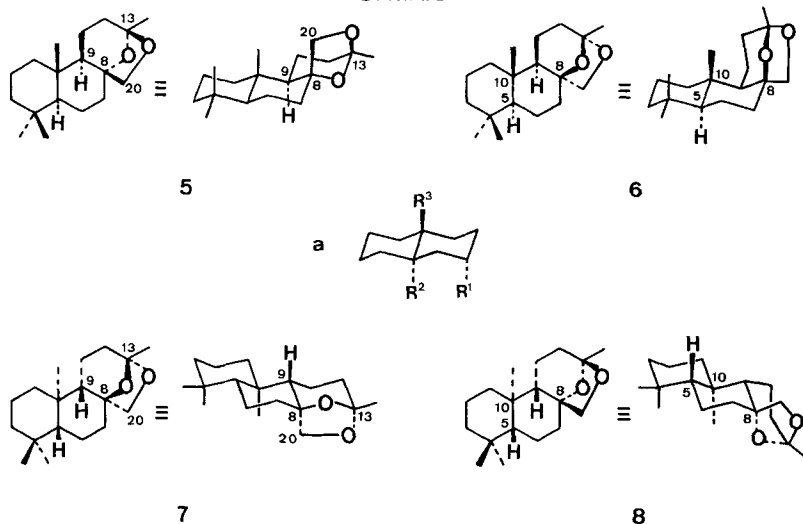
<sup>1)</sup> Im Englischen: eperuic acid.

<sup>2)</sup> Gegenwärtige Adresse: Department of Pure Chemistry, University College of Science 92, A.P.C. Road, Calcutta-700009 India.

säure (4) (s. *Schema 1*) an. Der Literatur zufolge sollte sich die Diterpensäure 4 aus dem Holz des Tropenbaumes *Wallaba* (*Eperua falcata*; heimisch in Guyana) isolieren lassen [5].

Wie *Jeger et al.* [3] zeigten, lassen sich aus 2 durch Epoxydierung und nachfolgende Säurebehandlung leicht 5 und 6 gewinnen. Diese Äther zeichnen sich durch einen «praktisch gleichwertigen, ausserordentlich kraftvollen Geruch vom Ambra-Typus aus» [3], wobei allerdings für beide Stereoisomere je nach Kontaktperson spezifische Anosmie-Effekte beobachtet werden.

Schema 2



In einer grundlegenden Betrachtung über den Zusammenhang von Geruch und Konstitution leitete *Ohloff* 1971 u.a. mit Hilfe der Acetale 5 und 6 eine Regel ab [6], die für Verbindungen mit Dekalingerüst eine Voraussage der Geruchsqualität erlaubt. Dieser Regel zufolge weisen Riechstoffe dann Ambra-artigen Geruch auf, wenn sie ein *trans*-Dekalin-Ringsystem vom Typus a (s. *Schema 2*) enthalten, bei dem in  $\beta$ -Stellung zu einem der Brückenkopf-atome ein dritter Substituent axiale Stellung einnimmt und somit eine 1,2,4-triaxiale Anordnung vorliegt (zur «Triaxialen Regel» s. auch weitere Arbeiten von *Ohloff et al.* [7] [8]). Weiterhin soll einer der drei Substituenten eine Sauerstofffunktion darstellen, wobei deren Natur von untergeordneter Bedeutung ist. Für die Acetale 5 und 6 wie auch für ihre Enantiomeren 7 und 8 sind diese strukturellen Voraussetzungen in idealer Weise gegeben (s. *Schema 2*): in 1,2,4-triaxialer Anordnung liegen bei 5 H–C(9), H<sub>2</sub>C(20)–C(8) sowie C(20)O–C(13) und bei 6 H–C(5), H<sub>3</sub>C–C(10) sowie O–C(8).

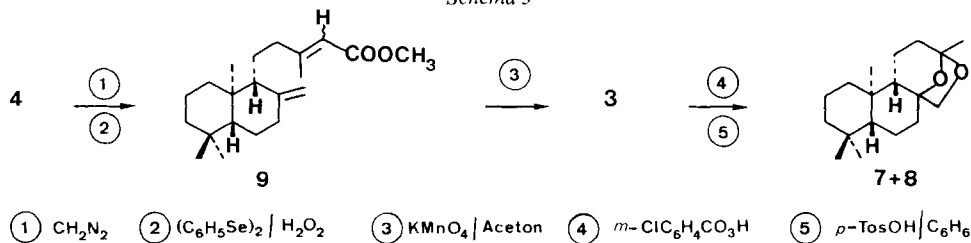
Mit der Herstellung von 7 und 8 könnte gezeigt werden, ob die bei den Riechstoffen vom Ambra-Typus beobachtete hohe Stereospezifität der Wechselwirkung mit den Rezeptormolekeln der Riechepithel allgemein auch für die Enantiomeren dieser Geruchsstoffe gilt.

Zur Herstellung von 7 und 8 wurde wie folgt vorgegangen (s. *Schema 3*): die Petroläther-Extraktion von Holz des *Wallaba*-Baumes<sup>3)</sup> lieferte in einer Ausbeute

<sup>3)</sup> Für die Beschaffung und Überlassung des Holzes danken wir bestens Herrn Dr. P. Schudel, Givaudan Forschungsgesellschaft AG, Dübendorf.

von ca. 14% das Ausgangsmaterial Eperusäure (**4**) in einer Reinheit von ca. 90%. **4** wurde mit Diazomethan verestert und nach dem Verfahren von Sharpless [9] mit Diphenyl-diselenid/Wasserstoffperoxid zum  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ester **9** in einer Gesamtausbeute von 65% umgewandelt. **9** stellt laut  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse ein (*E/Z*)-Isomerengemisch dar und wurde in kleinen Mengen für die Instrumentalanalyse aufgetrennt. Beim selektiven Abbau des Isomerengemisches **9** mit  $\text{KMnO}_4$  in Aceton fiel zu 60% das gesuchte  $\delta,\epsilon$ -ungesättigte Keton **3** an, das mit *m*-Chlorperbenzoesäure epoxydiert wurde. Bei der Behandlung des Rohproduktes mit *p*-Toluolsulfonsäure in siedendem Benzol wurde unter intramolekularer Acetalisierung ein Gemisch von **7** und **8** erhalten. Die Säulenchromatographie des Rohproduktes lieferte bzgl. **3** zu 61%<sup>4)</sup> **7** und zu 14% **8**<sup>4)</sup>.

Schema 3



Die Enantiomerenpaare **5/7** und **6/8** wurden zur olfaktorischen Beurteilung einem Kreis von 30 Personen vorgelegt<sup>5)</sup>. Die Testpersonen äusserten sich wie folgt:

|                 | 5                                       | 7                                       | 6               | 8                    |
|-----------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------|----------------------|
| riecht          | 25 Personen                             | 10 Personen                             | 16 Personen     | 5 Personen           |
| riecht schwach  | 5 Personen                              | 12 Personen                             | 3 Personen      | 13 Personen          |
| riecht nicht    | –                                       | 8 Personen                              | 11 Personen     | 12 Personen          |
| Geruchsqualität | «puissant, boisé<br>balsamique, musqué» | «boisé, camphéré,<br>légèrement musqué» | «faible, boisé» | «très faible, boisé» |

Wie uns weiter mitgeteilt wurde<sup>5)</sup>, sind «aus der Sicht des Parfumeurs **7** und **8** nur entfernt vergleichbar mit **5** und **6**. Sie haben wohl dieselbe Geruchsrichtung, aber **5** und **6** sind wesentlich kräftiger».

Die für die Enantiomerenpaare **5/7** und **6/8** festgestellten Geruchsunterschiede<sup>6)</sup> können durchaus mit den Befunden verglichen werden, die die Gegenüberstellung

<sup>4)</sup> **7** und **8** stimmen in den IR-,  $^1\text{H-NMR}$ -,  $^{13}\text{C-NMR}$ - und massenspektroskopischen Daten mit denjenigen ihrer Enantiomeren **5** und **6** überein.

<sup>5)</sup> Die Analysen wurden von der Givaudan-Forschungsgesellschaft AG ausgeführt. Wir danken Herrn Dr. P. Schudel und Fr. C. Tarnoczy bestens für ihre Bemühungen.

<sup>6)</sup> Vom Standpunkt der Geruchsbeurteilung muss an dieser Stelle ausdrücklich betont werden, dass die neuen Acetale **7** und **8** aus einem anderen Ausgangsmaterial als **5** und **6** gewonnen wurden. Ferner wurden zur Herstellung der Schlüsselverbindung **3** im Vergleich zu derjenigen des Enantiomeren **2** z.T. auch andere Reagentien verwendet. Es darf daher *a priori* nicht ausgeschlossen werden, dass die Geruchseigenschaften von **5** und **6** gegenüber denjenigen von **7** und **8** möglicherweise durch analytisch nicht mehr erfassbare Spuren unterschiedlicher Verunreinigungen verschiedenartig beeinflusst sein könnten.

der Enantiomeren des Nootkatons [10], des Carvons [11], des  $\beta$ -Citronellols<sup>7)</sup> [12] und des Linalools<sup>7)</sup> [13] ergab: neben einem quantitativen wurde dort meist auch ein qualitativer Geruchsunterschied beobachtet.

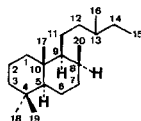
In dieser Arbeit wird gezeigt, dass selbst bei Geruchsstoffen vom Ambra-Typus, die die sterische Einschränkung der «Triaxialen Regel» [6] erfüllen, die menschlichen Riechepithel Bild und Spiegelbild unter Auslösung einer unterschiedlichen Geruchswahrnehmung unterscheiden können. Vermutlich ist dieser Effekt eine Folge des chiralen Aufbaus der Rezeptormolekeln im Riechepithel. Er legt daher die Annahme nahe, dass auch der Geruch von totalsynthetisch zugänglichen racemischen Riechstoffen des Ambra-Typus [6] das überlagerte Geruchsbild der Enantiomeren wiedergibt, die sich, wie wir im vorliegenden Falle zeigten, in ihrer Geruchsnote stark unterscheiden können.

Der Ciba-Geigy AG, Basel, danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

### Experimenteller Teil

Allgemeines. s. [14]. Abweichend davon gilt: Alle Säulenchromatogramme erfolgten an Kieselgel 60 «reinst» von Merck (0,063–0,200 mm, 70–230 mesh ASTM) und GC.-Auftrennungen an 5% SE-30 auf Chromosorb G (60/80, AW/DMCS) bei 230°. Die spezifischen Drehungen wurden mit einem Perkin-Elmer-241-Polarimeter in  $\text{CHCl}_3$  gemessen. Abkürzungen: THF = Tetrahydrofuran, HMPA = Hexamethylphosphorsäuretriämid. – Die Nomenklatur und Numerierung der Verbindungen beziehen sich auf das von Cocker & Halsall abgeleitete Labdan-Grundgerüst (s. Schema 4) [15].

Schema 4



Isolierung der (13S)-5 $\beta$ ,9 $\beta$ ,10 $\alpha$ -8(20)-Labden-15-säure (= Eperusäure; **4**) [5]. Holzscheite des Wallaba-Baumes<sup>3)</sup> (*Eperua falcata*) wurden in kleine Stücke zersägt und diese in einer Schlagmühle zu Holzmehl zerkleinert. 2,1 kg Holzmehl wurden 4 Tage im Soxhlet mit 20 l Petroläther (Sdp. 40–65°) extrahiert. Nach dem Eindampfen der Petrolätherlösung i.V. fielen 395 g rotbraunes Öl an, das in 1 l Äther gelöst und 3mal mit je 100 ml 2N NaOH gewaschen wurde. Die wässrige Phase wurde mit konz. HCl angesäuert und mit 1 l Äther extrahiert. Beim Aufarbeiten der Ätherphase wurden 308 g (ca. 14% bzgl. eingesetztem Holzmehl) **4** (Reinheit laut  $^1\text{H-NMR}$ : ca. 90%) als Öl erhalten. **4** liess sich in Übereinstimmung mit [5] nicht ohne Zersetzung destillieren. –  $^{13}\text{C-NMR}$ : 14,47, 19,61, 21,76, 33,63 (4 *qa*, C(16), C(17), C(18), C(19)); 19,43, 20,90, 24,49, 35,81, 38,40, 39,10, 41,89, 42,23 (8 *t*, C(1), C(2), C(3), C(6), C(7), C(11), C(12), C(14)); 106,37 (*t*, C(20)); 30,65 (*d*, C(13)); 55,60, 56,96 (2 *d*, C(5), C(9)); 33,54, 39,65 (2 *s*, C(4), C(10)); 148,34 (*s*, C(8)); 180,00 (*s*, C(15)).

Veresterung von **4**. 16,1 g ca. 90proz. Eperusäure (**4**) wurden in 100 ml Äther bei 0° mit ätherischer Diazomethanolösung (Überschuss) versetzt. Das Gemisch wurde bei RT. über Nacht gerührt, mit 5 ml Eisessig versetzt, mit ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschen und aufgearbeitet. Das Rohprodukt destillierte bei 160°/0,03 Torr und lieferte 15,1 g (90%) (13S)-5 $\beta$ ,9 $\beta$ ,10 $\alpha$ -8(20)-Labden-15-säure-methylester (**10**) [5] [16] [17].  $[\alpha]_D^{20} = -33,6^\circ$  ( $c = 0,97$ ). – IR.: 3080 $w$ , 3020 $w$  S, 2985 $m$  S, 2950 $s$ , 2930 $s$ , 2900 $s$  S, 2865 $m$ , 2842 $m$ , 1738 $s$ , 1642 $m$ , 1460 $m$ , 1435 $m$ , 1390 $m$ , 1380 $m$ , 1365 $m$ , 1315 $w$ , 1295 $w$  S, 1280 $w$ , 1245 $w$ , 1220 $m$ , 1198 $m$ , 1150 $m$ , 1110 $w$ , 1090 $w$ , 1005 $w$ , 890 $m$ . –  $^1\text{H-NMR}$ : 0,67, 0,81, 0,87 (3 *s*, 3 H–C(17), –C(18),

<sup>7)</sup> Die Herstellung des Enantiomeren erfolgte hier jeweils aus der gleichen Ausgangsverbindung mit den gleichen Reagentien.

—C(19)); 0,93 (*d*, *J* = 6, 3 H—C(16)); 0,60–2,50 (*m*, 2 H—C(1), —C(2), —C(3), —C(6), —C(7), —C(11), —C(12), —C(14), H—C(5), —C(9), —C(13)); 4,58 (*s*, CH<sub>3</sub>O—C(15)); 5,44, 5,74 (2 br. *s*, *w*<sub>1/2</sub> = 4, 2 H—C(20)). — <sup>13</sup>C-NMR.: 14,46, 19,61, 21,71, 33,60 (4 *qa*, C(16), C(17), C(18), C(19)); 51,06 (*qa*, CH<sub>3</sub>O—C(15)); 19,42, 20,85, 24,47, 35,79, 38,36, 39,06, 41,74, 42,19 (8 *t*, C(1), C(2), C(3), C(6), C(7), C(11), C(12), C(14)); 106,17 (*t*, C(20)); 30,82 (*d*, C(13)); 55,53, 56,92 (2 *d*, C(5), C(9)); 33,51, 39,65 (2 *s*, C(4), C(10)); 148,26 (*s*, C(8)); 173,11 (*s*, C(15)).

**Dehydrierung von 10.** 16 ml 1*M* Lösung von Lithium-isopropylcyclohexylamid<sup>8)</sup> in abs. THF<sup>9)</sup> wurden bei –78° unter Rühren mit der Lösung von 4,83 g (15,1 mmol) **10** in 10 ml abs. THF<sup>9)</sup> versetzt und hierauf 30 Min. bei –78° gerührt. In das Gemisch wurde dann die Lösung von 5 g (16 mmol) Diphenyldiselenid in 3 ml HMPA<sup>10)</sup> gegeben, wobei sich das gelbe Gemisch entfärbte. Die Lösung wurde 1 Std. bei –78° gerührt und dann langsam auf RT. erwärmt. Nach der Zugabe von ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung wurde mit Äther extrahiert, die Ätherphase mit 2*N* HCl, mit ges. NaHCO<sub>3</sub>- und dann mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde in 30 ml Äther und 10 ml THF bei 0° unter starkem Rühren mit 3,5 ml 30proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung vorsichtig versetzt (starke Erwärmung), 1 Std. gerührt und dann in kaltem Wasser aufgenommen. Das Gemisch wurde mit Äther extrahiert, die Ätherphase mit ges. Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>- und mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und aufgearbeitet. Das Rohprodukt (5,1 g) wurde in Pentan/Hexan/Cyclohexan/Äther 20:10:10:1 chromatographiert. Als Fraktionen fielen neben 309 mg Diphenyldiselenid 3,45 g (72%) (*E/Z*)-Isomerengemisch des Esters **9** an. Durch wiederholte Säulenchromatographie wurde **9** in kleinen Mengen zur Analytik in die Isomere *A* und *B* aufgetrennt. 5*β*, 9*β*, 10*α*-8(20), 13-*Labdadien-15-säure-methylester* (**9**), Isomer *A*: Sdp. 145°/0,03 Torr, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = 0° (*c* = 1,1). — UV. (0,147 mg in 5 ml): 220 (12980). — IR.: 3082*w*, 2990*m* S, 2965*s* S, 2940*s* S, 2910*s* S, 2870*s*, 2850*s*, 1720*s*, 1645*s*, 1460*m*, 1442*s*, 1435*s* S, 1410*w*, 1390*m* S, 1385*m*, 1378*m*, 1368*m*, 1342*w*, 1285*w* S, 1272*m*, 1265*m*, 1234*s*, 1225*m*, 1200*m* S, 1191*s*, 1165*s*, 1148*s*, 1115*w*, 1085*w*, 1072*w*, 1062*w*, 1040*w*, 1020*w*, 995*w*, 968*w*, 945*w*, 922*m*, 918*w* S, 890*m*, 860*m*. — <sup>1</sup>H-NMR.: 0,65, 0,78, 0,85 (3 *s*, 3 H—C(17), —C(18), —C(19)); 0,95–2,12 und 2,20–2,56 (2 *m*, 2 H—C(1), —C(2), —C(3), —C(6), —C(7), —C(11), —C(12), H—C(5), —C(9)); 1,84 (*d*, *J* = 1, *w*<sub>1/2</sub> = 3, 3 H—C(16)); 3,54 (*s*, CH<sub>3</sub>O—C(15)); 4,62 und 4,78 (2*s*-artige *m*, das *s* bei 4,78 geringfügig aufgespalten, *w*<sub>1/2</sub> = 4, 2 H—C(20)); 5,50 (*s*-artiges *m*, geringfügig aufgespalten mit *J* = 1, *w*<sub>1/2</sub> = 4, H—C(14)). — <sup>13</sup>C-NMR.: 14,51, 21,73, 25,26, 33,64 (4 *qa*, *qa* bei 33,64 überlagert von *s*, C(16), C(17), C(18), C(19)); 50,56 (*qa*, CH<sub>3</sub>O—C(15)); 19,45, 22,36, 24,51, 32,75, 38,41, 38,96, 42,21 (7 *t*, C(1), C(2), C(3), C(6), C(7), C(11), C(12)); 106,53 (*t*, C(20)); 55,59, 57,20 (2 *d*, C(5), C(9)); 115,73 (*d*, C(14)); 33,64, 39,80 (2 *s*, *s* bei 33,64 überlagert von *qa*, C(4), C(10)); 148,17 (*s*, C(8)); 160,69 (*s*, C(13)); 166,40 (*s*, C(15)). — MS.: 318 (*M*<sup>+</sup>, C<sub>21</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>, 40), 303 (72), 271 (10), 244 (22), 205 (65), 177 (35), 149 (47), 137 (100), 136 (40), 135 (38), 123 (55), 122 (20), 121 (55), 119 (20), 113 (88), 107 (70), 105 (47), 103 (25), 95 (70), 93 (47), 91 (42), 83 (42), 82 (38), 81 (95), 79 (40), 77 (35), 69 (70), 67 (45), 57 (15), 55 (57), 53 (15), 43 (18), 41 (70).

C<sub>21</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub> (318,48) Ber. C 79,19 H 10,76% Gef. C 79,21 H 10,81%

Isomer *B*: Sdp. 145°/0,03 Torr, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = –28,3° (*c* = 0,98). — UV. (0,197 mg in 10 ml): 219 (23890). — IR.: 3082*w*, 2990*m* S, 2965*s* S, 2945*s*, 2935*s* S, 2910*s* S, 2870*m*, 2845*s*, 1720*s*, 1665*m* S, 1650*s* S, 1645*s*, 1460*m*, 1442*m* S, 1435*s*, 1388*m* S, 1385*m*, 1365*m*, 1358*w*, 1345*w* S, 1330*w*, 1275*w*, 1225*s*, 1202*m* S, 1195*w* S, 1150*s*, 1115*w*, 1072*w*, 1060*w*, 1035*w*, 1015*w*, 995*w*, 968*w*, 945*w*, 922*w*, 892*m*, 866*w*, 851*w*. — <sup>1</sup>H-NMR.: 0,66, 0,78, 0,86 (3 *s*, 3 H—C(17), —C(18), —C(19)); 0,90–2,46 (*m*, 2 H—C(1), —C(2), —C(3), —C(6), —C(7), —C(11), —C(12), H—C(5), —C(9)); 2,08 (*d*, *w*<sub>1/2</sub> = 3, *J* = 1, 3 H—C(16)); 3,56 (*s*, CH<sub>3</sub>O—C(15)); 4,44, 4,78 (2 *s*, *w*<sub>1/2</sub> = 4, 2 H—C(20)); 5,52 (*s*-artiges *m*, *w*<sub>1/2</sub> = 4, Feinaufspaltung mit *J* = 1, H—C(14)). — <sup>13</sup>C-NMR.: 14,47, 18,79, 21,72 (3 *qa*, C(17), C(18), C(19)); 33,57 (*qa*, überlagert durch *s*, C(16)); 50,52 (*qa*, CH<sub>3</sub>O—C(15)); 19,42, 21,58, 24,50, 38,33, 39,09, 39,81, 42,16 (7 *t*, C(1), C(2), C(3), C(6), C(7), C(11), C(12)); 106,43 (*t*, C(20)); 55,55, 56,24 (2 *d*, C(5), C(9)); 115,01 (*d*, C(14)); 33,57, 39,71 (2 *s*, *s* bei 33,57 überlagert durch *qa*, C(4), C(10)); 148,07 (*s*, C(8)); 160,74 (*s*, C(13)); 166,99 (*s*, C(15)). — MS.: 318 (*M*<sup>+</sup>, C<sub>21</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>, 16), 303 (51), 244 (17), 205 (23), 189 (10), 177 (34), 149 (27), 138 (12), 137 (100), 136 (28), 135 (30), 124 (13), 123 (48), 122 (15), 121 (35), 119 (12), 114 (92), 109 (54), 108 (12), 107 (32),

<sup>8)</sup> Herstellung: zur Vorlage von 13 ml abs. THF und 7 ml Isopropylcyclohexylamin (frisch über CaH<sub>2</sub> destilliert) wurden unter Argon bei –78° 20 ml einer ca. 2*M* Lösung von Butyllithium in Hexan getropft.

<sup>9)</sup> Absolutes und sauerstoff-freies THF wurde aus der Destillation über Natrium unter N<sub>2</sub> erhalten.

<sup>10)</sup> HMPA wurde über NaH destilliert.

105 (17), 97 (12), 95 (71), 93 (35), 91 (21), 83 (24), 82 (22), 81 (82), 79 (28), 77 (13), 69 (58), 67 (33), 57 (12), 55 (43), 53 (13), 43 (15), 41 (47).

$C_{21}H_{34}O_2$  (318,48) Ber. C 79,19 H 10,76% Gef. C 79,08 H 10,86%

*Oxydativer Abbau von 9 zum Keton 3.* 511 mg (1,61 mmol) **9** wurden in 40 ml Aceton<sup>11)</sup> aufgenommen, die Lösung auf 0° gekühlt und während 2 Std. unter starkem Rühren mit 632 mg (4 mmol) gepulvertem  $KMnO_4$  versetzt. Es wurde 3 Std. bei 0° gerührt, über *Celite* abfiltriert und eingedampft. Der Rückstand wurde in 50 ml Äther aufgenommen, filtriert und das Filtrat eingedampft; dieser Vorgang wurde 3mal wiederholt. Das Rohprodukt (401 mg) ergab bei der Säulenchromatographie in Pentan/Äther 9:1 149 mg Edukt **9** und 182 mg (abzüglich **9** ca. 60%) *5β,9β,10α-14,15-Dinor-8(20)-labden-13-on* (**3**) vom Sdp. 125°/0,02 Torr und  $[α]_D^{20} = -32,24°$  ( $c = 1,25$ ). – UV. (9,4 mg in 5 ml): 281 (24). – IR.: 3080w, 3000m s, 2990s s, 2960s s, 2942s, 2930s, 2902s s, 2870s, 2845s, 1716s, 1641m, 1470m s, 1460s, 1441s, 1410m, 1390s, 1388s s, 1368s, 1360s, 1315w, 1290w s, 1272w, 1245w, 1225w, 1202m, 1195w, 1186w s, 1162s, 1140w s, 1118w, 1082w, 1058w, 1040w, 995w, 975w, 945w, 920w, 891s, 851w. – <sup>1</sup>H-NMR. und MS.: identisch mit demjenigen von *5α-14,15-Dinor-8(20)-labden-13-on* (**2**) [3]. – <sup>13</sup>C-NMR.: 14,31, 21,71, 29,82 (3 *qa*, C(17), C(18), C(19)); 33,61 (*qa*, überlagert durch s, C(16)); 17,48, 19,38, 24,46, 38,30, 38,96, 42,17, 42,71 (7 *t*, C(1), C(2), C(3), C(6), C(7), C(11), C(12)); 106,40 (*t*, C(20)); 55,50, 56,26 (2 *d*, C(5), C(9)); 33,61, 39,74 (2 *s*, *s* bei 33,61 überlagert von *qa*, C(4), C(10)); 148,07 (*s*, C(8)); 208,24 (*s*, C(13)).

$C_{18}H_{30}O$  (262,42) Ber. C 82,38 H 11,52% Gef. C 82,29 H 11,40%

*Ketalisierung von 3 zu 7 und 8.* 1,003 g (3,8 mmol) **3** in 25 ml  $CH_2Cl_2$  wurden bei 0° mit der Lösung von 1,078 g (6,2 mmol) *m*-Chlorperbenzoesäure in 30 ml  $CH_2Cl_2$  versetzt. Das Gemisch wurde über Nacht bei RT. gerührt, mit  $CH_2Cl_2$  verdünnt, mit 5proz. KOH- sowie mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und aufgearbeitet. Der Rückstand wurde in 100 ml abs. Benzol zusammen mit 60 mg *p*-Toluolsulfonsäure 2 Std. unter Rückfluss gekocht. Das erkaltete Gemisch wurde mit Äther verdünnt, die Ätherlösung mit ges.  $NaHCO_3$ -Lösung gewaschen und aufgearbeitet. Der kristalline Rückstand (1,09 g) wurde in Pentan/Äther 20:1 chromatographiert, wobei 651 mg (61%) **8** und 152 mg (14%) **7** anfielen. (*13S*)-*8α,13:13,20-Diepoxy-5β,9β,10α-14,15-dinorlabdan* (**8**): Smp. 123–124° (aus Pentan),  $[α]_D^{20} = +5,7°$  ( $c = 1,02$ ). – IR. und <sup>1</sup>H-NMR.: identisch mit demjenigen von (*13R*)-*8β,13:13,20-Diepoxy-5α-14,15-dinorlabdan* (**6**) [3] (**6**: Smp. 122–123° (aus Pentan),  $[α]_D^{20} = -2,3°$  ( $c = 0,99$ ). – <sup>13</sup>C-NMR.: 16,45, 21,85, 24,99 (3 *qa*, C(17), C(18), C(19)); 33,84 (*qa*, C(16)); 16,92, 18,44, 19,22, 33,69, 35,27, 40,05, 41,99 (7 *t*, C(1), C(2), C(3), C(6), C(7), C(11), C(12)); 76,05 (*t*, C(20)); 50,38, 54,81 (2 *d*, C(5), C(9)); 33,13, 38,51 (2 *s*, C(4), C(10)); 81,53 (*s*, C(8)); 108,31 (*s*, C(13)). – MS.: 278 (*M*<sup>+</sup>,  $C_{18}H_{30}O_2$ , 5), 263 (12), 248 (8), 236 (21), 219 (20), 218 (100), 203 (36), 190 (60), 189 (38), 177 (15), 176 (13), 175 (64), 162 (16), 161 (15), 149 (28), 148 (13), 147 (28), 138 (12), 137 (67), 136 (26), 135 (16), 134 (22), 133 (29), 125 (12), 124 (14), 123 (31), 122 (20), 121 (46), 120 (30), 119 (30), 110 (12), 109 (52), 108 (20), 107 (33), 106 (20), 105 (36), 95 (40), 94 (17), 93 (30), 91 (24), 83 (13), 82 (17), 81 (42), 80 (13), 79 (31), 77 (13), 69 (39), 67 (25), 55 (33), 43 (63), 41 (42).

$C_{18}H_{30}O_2$  (278,42) Ber. C 77,65 H 10,86% Gef. C 77,47 H 10,80%

(*13R*)-*8β,13:13,20-Diepoxy-5β,9β,10α-14,15-dinorlabdan* (**7**): Smp. 113–115° (aus Pentan),  $[α]_D^{20} = -24,6°$  ( $c = 0,89$ ). – IR. und <sup>1</sup>H-NMR.: identisch mit demjenigen von (*13S*)-*8α,13:13,20-Diepoxy-5α-14,15-dinorlabdan* (**5**) [3] (**5**: Smp. 113–115° (aus Pentan),  $[α]_D^{20} = +26°$  ( $c = 1,1$ )). – <sup>13</sup>C-NMR.: 14,59, 21,75, 24,25 (3 *qa*, C(17), C(18), C(19)); 33,64 (*qa*, C(16)); 17,44, 18,28, 20,27, 35,92, 36,12, 38,74, 41,83 (7 *t*, C(1), C(2), C(3), C(6), C(7), C(11), C(12)); 73,43 (*t*, C(20)); 53,31, 55,65 (2 *d*, C(5), C(9)); 33,05, 37,27 (2 *s*, C(4), C(10)); 82,53 (*s*, C(8)); 105,97 (*s*, C(13)). – MS.: 278 (*M*<sup>+</sup>,  $C_{18}H_{30}O_2$ , 0,4), 263 (10), 260 (10), 248 (5), 245 (8), 236 (11), 219 (16), 218 (82), 203 (40), 191 (16), 190 (94), 189 (37), 175 (64), 162 (16), 161 (16), 149 (29), 147 (31), 137 (49), 136 (40), 135 (20), 134 (23), 133 (31), 124 (22), 123 (51), 122 (30), 121 (48), 120 (28), 119 (33), 109 (60), 108 (21), 107 (38), 106 (21), 105 (40), 95 (49), 94 (23), 93 (36), 91 (29), 82 (15), 81 (53), 80 (20), 79 (40), 69 (55), 67 (30), 55 (45), 43 (100), 41 (70).

$C_{18}H_{30}O_2$  (278,42) Ber. C 77,65 H 10,86% Gef. C 77,53 H 10,80%

<sup>11)</sup> Das Aceton wurde 24 Std. mit kristallinem  $KMnO_4$  gerührt und dann frisch abdestilliert.

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der ETHZ (Leitung: *W. Manser*) ausgeführt. Die Aufnahme der NMR.-Spektren verdanken wir *Frl. B. Brandenburg* und Herrn *K. Hilbrunner* (Leitung des NMR.-Service: Prof. *J.F.M. Oth*). Die Massenspektren wurden unter der Leitung von Prof. Dr. *J. Seibl* aufgenommen. Für die tatkräftige Mitarbeit bei der Isolierung der Eperusäure (4) danken wir Herrn *K. Job*.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *H. R. Schenk, H. Gutmann, O. Jeger & L. Ruzicka*, *Helv.* 35, 817 (1952); *H. R. Schenk, H. Gutmann, O. Jeger & L. Ruzicka*, *Helv.* 37, 543 (1954).
- [2] *J. R. Hosking*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 69, 780 (1936).
- [3] *U. Scheidegger, K. Schaffner & O. Jeger*, *Helv.* 45, 400 (1962).
- [4] *G. Ohloff, C. Vial, H. R. Wolf & O. Jeger*, *Helv.* 59, 75 (1976).
- [5] *F. E. King & G. Jones*, *J. chem. Soc.* 1955, 658; *F. E. King*, *Chemistry & Ind.* 1953, 1325; *S. Blake & G. Jones*, *J. chem. Soc.* 1963, 430.
- [6] *G. Ohloff*, in 'Gustation and Olfaction', Hrsg. *G. Ohloff & A. F. Thomas*, Academic Press, London-N.Y. 1971, S. 178.
- [7] *G. Ohloff*, *La Recherche* 2, 1068 (1971); *G. Ohloff*, *Chemie in unserer Zeit* 5, 114 (1971).
- [8] *G. Ohloff, F. Näf, R. Decorzant, W. Thommen & E. Sundt*, *Helv.* 56, 1414 (1973).
- [9] *K. B. Sharpless, R. F. Lauer & A. Y. Teranishi*, *J. Amer. chem. Soc.* 95, 6139 (1973).
- [10] *H. G. Haring, F. Rijkens, H. Boelens & A. van der Gen*, *J. agr. Food Chem.* 20, 1018 (1972).
- [11] *L. Friedman & J. G. Miller*, *Science* 172, 1044 (1971).
- [12] *R. Rienäcker & G. Ohloff*, *Angew. Chem.* 73, 240 (1961).
- [13] *G. Ohloff*, in 'Olfaction and Taste IV', *Proceeding of the Fourth International Symposium*, Hrsg. *D. Schneider*, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart 1972, S. 156.
- [14] *M. P. Zink, H. R. Wolf, E. P. Müller, W. B. Schweizer & O. Jeger*, *Helv.* 59, 32 (1976).
- [15] *J. D. Cocker & T. G. Halsall*, *J. chem. Soc.* 1956, 4262.
- [16] *C. A. Henrick & P. R. Jefferies*, *Tetrahedron* 21, 1175 (1965).
- [17] *C. R. Enzell & R. Ryhage*, *Arkiv Kemi* 23, 367 (1965).